

10/534542

JC20 Rec'd PCTO 10 MAY 2005

DOCKET NO.: 271891US0PCT

#2

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Yoshitsugu GOTO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/14387

INTERNATIONAL FILING DATE: November 12, 2003

FOR: ULTRAVIOLET CURABLE ANTISTATIC HARD COATING RESIN COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

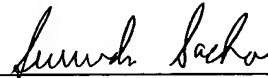
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-329385	13 November 2002
Japan	2003-136180	14 May 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/14387. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/534542  
PCT/JPO3/14387  
10 MAY 2005  
19.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/14387

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

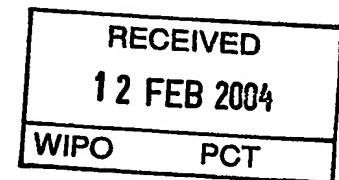
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月13日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-329385  
[ST. 10/C]: [JP2002-329385]

出 願 人  
Applicant(s): 電気化学工業株式会社

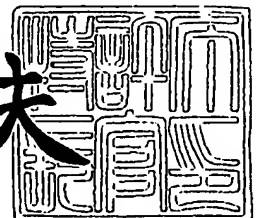
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004年 1月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3003784

【書類名】 特許願

【整理番号】 A101120

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 20/10

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社  
渋川工場内

【氏名】 後藤 慶次

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社  
渋川工場内

【氏名】 風見 淳一

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社  
渋川工場内

【氏名】 入内島 邦夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003296

【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社

【代表者】 晝間 敏男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 028565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外線硬化型帯電防止性ハードコート樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A成分の含有割合が前記A、BおよびC成分の合計に対して50～95質量%である紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物。

【請求項 2】

A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A、BおよびC成分の合計に対して前記A成分の含有割合が50～95質量%、B成分の含有割合が5～50質量%、C成分の含有割合がB成分に対して0.1～20質量%からなる組成物であって、さらに溶媒としてアルコールを含有し、分散剤としてシランカップリング剤をA成分に対して0.001～10質量%含有する請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項1記載の樹脂組成物の重合体を帯電防止層として備える透明性に優れた帯電防止性ハードコートフィルムまたはシート。

【請求項 4】

全光線透過率が80%以上、且つ、ヘーズが5%以下の透明性を有する請求項3に記載の帯電防止性フィルムまたはシート。

【請求項 5】

分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、およびアルコールを含有する組成物に、一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛をシランカップリング剤の存在下で分散せしめることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン等のプラスチックフィルムまたはシート表面上を被覆するのに適した透明で擦傷性および帯電防止性に優れた紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

現在、プラスチックは自動車業界、家電業界を始めとして種々の産業界で大量に使われている。このようにプラスチックが大量に使われている理由はその加工性、透明性等に加えて、軽量、安価、光学特性等の理由による。

**【0003】**

但し、プラスチックはガラス等に比較して柔軟であり、表面に傷がつき易く、さらに、プラスチックは高い体積固有抵抗を持つために摩擦などにより接触面で容易に静電気を帯び、しかもそれが漏洩し難いという欠点を有している。

**【0004】**

特にCRT、LCD、PDP、ELパネル等のディスプレイ、半導体ウエハー保存容器、光ディスク、磁気テープ、その他電子・電気部材等の分野においては、静電気の発生により、塵埃の吸着による透明性低下やコンピュータの作動不良が問題となり、それら欠点を改善するため、プラスチック表面には帯電防止処理およびハードコート処理が施される。

**【0005】**

一般的な帯電防止性ハードコート処理として、帯電した静電気を漏洩できるような帯電防止剤を含有したハードコート樹脂組成物をプラスチック表面にコーティングする方法が知られている。

**【0006】**

ハードコート樹脂組成物としては、近年、放射線硬化型のハードコート樹脂組成物が開発され利用されるようになった。放射線硬化型ハードコート樹脂組成物

は、紫外線などの放射線を照射することによって直ちに硬化して硬い皮膜を形成するために、加工処理スピードが速く、また、ハードネス、耐擦傷性等に優れた性能を持ち、トータルコスト的に安価になるため、今やハードコート分野の主流となっている。

#### 【0007】

また、帯電防止剤としては、イオン性導電タイプである界面活性剤等や、電子導電タイプである導電性微粉末などが知られている。イオン性導電タイプである界面活性剤等は、少量添加により帯電防止性を発現し、透明性を損なわずに帯電防止性を付与できるという特長を持つが、一般に環境依存性が大きく、雰囲気湿度により帯電防止性能がばらつくといった問題がある。

#### 【0008】

一方、電子導電タイプである導電性微粉末は、環境に依存しない帯電防止性能を付与できる。導電性微粉末としては、カーボン、金および銀などの貴金属、導電性金属酸化物等の微粉末があるが、カーボン、貴金属は、可視光域の吸収が大きく、着色してしまうため、透明性が必要となる場合には適さない。

#### 【0009】

導電性金属酸化物の微粉末は、可視光域の吸収が少ないことから、樹脂組成物中に微分散することにより、透明性を保持したまま、帯電防止性能を付与できる。

#### 【0010】

導電性金属酸化物としては、アンチモンをドーピングした酸化錫（以下ATO）あるいは錫をドーピングした酸化インジウム（以下ITO）等の微粉末がよく知られ、特許第2655942号明細書等にそれらを使用した導電性樹脂組成物について開示されている。

#### 【0011】

ATO、ITO以外の導電性金属酸化物として導電性酸化亜鉛がある。これまで、導電性酸化亜鉛の微粉末を用いた樹脂組成物、特公平7-84570号公報、特公平8-6055号公報に開示されているが、導電性酸化亜鉛は、酸化亜鉛にアルミニウム等の異種元素をドーピングすることで導電性を付与した材料で、

環境負荷の少ない材料であり、且つ、資源的に豊富である。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、導電性酸化亜鉛の微粉末を用いた樹脂組成物に関し、帯電防止性、透明性、ハードコート性に優れた紫外線硬化型帯電防止性樹脂組成物を提供することを目的とする。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A成分の含有割合が前記A，BおよびC成分の合計に対して50～95質量%である紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物であり、A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A，BおよびC成分の合計に対して前記A成分の含有割合が50～95質量%、B成分の含有割合が5～50質量%、C成分の含有割合がB成分に対して0.1～20質量%からなる組成物であって、さらに溶媒としてアルコールを含有し、分散剤としてシランカップリング剤をA成分に対して0.001～10質量%含有する樹脂組成物であり、樹脂組成物の重合体を帯電防止層として備える透明性に優れた帯電防止性ハードコートフィルムまたはシートであり、全光線透過率が80%以上、且つ、ヘーズが5%以下の透明性を有する帯電防止性フィルムまたはシートであり、分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、およびアルコールを含有する組成物に、一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛をシランカップリング剤の存在下で分散せしめることを特徴とする樹脂組成物の製造方法である。

#### 【0014】

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明について詳細に説明する。本発明に使用される前記A成分である導電性酸化亜鉛としては一次粒子の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛が好適である。

**【0015】**

一次粒子の平均粒径の測定方法としては、透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査型電子顕微鏡 (SEM) 等を用いる手法があり、これらの方法で観察された一次粒子の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以下であれば良い。

**【0016】**

また、導電性酸化亜鉛は、酸化亜鉛にアルミニウム、錫、ガリウムなどの異原子がドーピングされ、その抵抗値が $1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが望ましい。

**【0017】**

以上のような特性を満たす導電性酸化亜鉛としては、「導電性酸化亜鉛 SC-18、堺化学工業 (株) 製」等が挙げられるが、粒子径、抵抗値の範囲が満たされていれば、特に限定されない。

**【0018】**

紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物中の導電性酸化亜鉛の含有割合は、前記A、BおよびC成分の合計に対して50～95質量であることが好ましく、より好ましくは70～90質量%が望ましい。50質量%未満であると、導電性付与成分の絶対量が不足気味となるため十分な帯電防止性が得られず、逆に95重量%を超えるとときは前記B成分である (メタ) アクリレートの量が不足することとなってハードコート性が悪化するほか、基材との密着性も悪くなって剥離し易くなり、更には透明性も低下してくるためである。

**【0019】**

また、以上のような一次粒子の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の微粒子の場合、凝集力が大きく二次凝集体を形成してしまう。そのため透明な樹脂組成物を得るためには、この二次凝集体を微分散させる必要がある。

**【0020】**

分散方法としては、湿式粉碎法が好適である。湿式粉碎法としては、ボールミ



ル、ペイントシェーカー、サイドグラインダー、アトライター等のメディア型、ホモジナイザー、ディスパー、ジェットミル、コロイドミル、ロールミル、超音波等の非メディア型が挙げられるが、特にこれらに限定されず、また、これら粉碎方法を二種類以上組み合わせても良い。

#### 【0021】

本発明に用いられる前記B成分である紫外線硬化型（メタ）アクリレートとしては、分子内に一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化可能な（メタ）アクリレートから、任意に選択でき、単独もしくは混合して使用することができる。

#### 【0022】

この（メタ）アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアシルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロベンジルアクリレート、ジシクロペンテニルエチレングリコール付加物（メタ）アクリレートフェニルグリシジルエーテルエポキシアクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリ）エチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールエトキシ化アクリレート、アクリロイルオキシエチルフタル酸、トリプロモフェニルアクリレート、トリプロモフェノールエトキシ化（メタ）アクリレート、メチルメタクリレート、トリプロモフェニルメタクリレート、メタクリロイルオキシエチル酸、メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリロイルオキシエチルフタル酸、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート、N-メチロールアクリ

ルアמיד、N-メトキシメチルアクリルアמיד、N-エトキシメチルアクリルアמיד、N-n-ブトキシメチルアクリルアמיד、t-ブチルアクリルアミドスルホン酸、N-メチルアクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、グリシジル（メタ）アクリレート、n-ブチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、メタクリル酸アリル、セチルメタアクリレート、ペンタデシルメタアクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、メタクリロイルオキシエチル琥珀酸、イミド（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチル、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、グリコールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリロイルフォスフェート、ビスフェノールAエチレングリコール付加物アクリレート、ビスフェノールFエチレングリコール付加物アクリレート、トリシクロデカンメタノールジアクリレート、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレングリコール付加物トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレングリコール付加物トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアクリレート、変性ε-カプロラクトントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、グリセリンプロピレングリコール付加物トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエチレングリコール付加物テトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（ペンタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、などが挙げられるがこれらに限定されるものではない

## 【0023】

これらは単独もしくは任意に混合して使用することができるが、好ましくは分子内に（メタ）アクリロイル基を2個以上含有する多官能（メタ）アクリレートモノマーもしくはオリゴマーが重合後の皮膜が硬く、耐擦傷性が良好で好適である。これら紫外線硬化型（メタ）アクリレートの含有割合は、前記A、BおよびC成分の合計に対して5～50質量%が良く、より好ましくは10～30質量%が望ましい。

## 【0024】

また、本発明に用いられる前記C成分である光重合開始剤は、紫外線や可視光線等の活性光線により増感させて樹脂組成物の光硬化を促進するために配合するものであり、公知の各種光重合開始剤が使用可能である。

## 【0025】

具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、チオキサントン、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシー-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、p-クロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルサルファイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1等が例示できる。その含有量は前記B成分である（メタ）アクリレートに対して0.1～20質量%、好ましくは0.5～15質量%が良く、少なすぎると硬化性が低下するので好ましくなく、多すぎると重合後の皮膜の強度が低下する。

## 【0026】

本発明の紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコートをプラスチックフィルムまたはシート表面に形成するにあたり、該樹脂組成物を溶媒中に分散させた紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物として使用することが望ましい。

## 【0027】

溶媒中に分散させた樹脂組成物とすることにより、プラスチックフィルムまたはシート表面に皮膜を形成する際のレベリング性が向上し、本発明の樹脂組成物の皮膜を平滑および平坦に形成することが可能となる。その結果として、皮膜表面の凹凸に起因するハードコート性および透明性の低下を抑制することができる。

## 【0028】

さらに、溶媒中に分散させた樹脂組成物とすることにより、導電性酸化亜鉛の分散性が向上し、その結果として皮膜の透明性を向上させることができる。

## 【0029】

樹脂組成物を分散させる溶媒成分としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類が好適である。但し、水またはトルエン、キシレン、酢酸エチル、ケトン類などの芳香族、脂肪族の有機溶媒を必要に応じて選択し、前記アルコール類と組み合わせることができる。

## 【0030】

さらに、本発明の樹脂組成物を溶媒中に安定に分散させた組成物を得るために、ノニオン、カチオン、アニオン等の各種界面活性剤、シランカップリング剤等のカップリング剤などを樹脂組成物を分散させる溶媒に添加することが望ましい。さらに、これらの中でシランカップリング剤が特に好適である。

## 【0031】

シランカップリング剤を添加することにより、溶媒中に分散させた樹脂組成物中に分散された導電性酸化亜鉛微粒子の再凝集を抑制することができ、皮膜形成時の透明性の低下や帯電防止性のばらつき等を抑制することができる。

## 【0032】

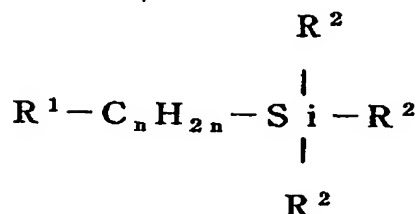
本発明に用いられるシランカップリング剤は下記の一般式〔1〕または〔2〕で示され、式中の  $n$  は 0 又は 1～8 の整数、 $m$  は 0 又は 1～3 の整数、 $p$  は 1 以上の整数であり、 $R^1$  は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、メタクリロイル基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、

ハロゲン原子などである。また、 $R^2$  は、炭素数 1～3 のアルコキシ基である。

【0033】

【化1】

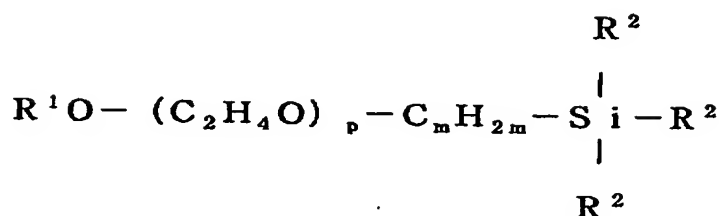
一般式〔1〕



【0034】

【化2】

一般式〔2〕



【0035】

本発明に於いて使用されるシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシランおよび $n$ -オクチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン、およびポリエーテル変性アルコキシシランなどが例示できる。特に前記B成分である紫外線硬化型（メタ）アクリレートおよび前記溶媒成分であるアルコール類との親和性の点から、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプ

ロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシランおよび*n*-オクタルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン、およびポリエーテル変性アルコキシシラン等の非イオン性のシランカップリング剤が望ましい。

#### 【0036】

これらは導電性酸化亜鉛質量に対して、0.001～10質量%の範囲が好ましい。更に好ましくは、0.01～5質量%の範囲が望ましい。0.001質量%未満であると再凝集を抑制できずに、結果として皮膜の透明性を低下させてしまい、10質量%を超えると皮膜の帯電防止性およびハードコート性を低下させてしまうためである。

#### 【0037】

また、本発明の樹脂組成物中には必要に応じて、スリップ剤、酸化防止剤、硬化促進剤、チキソトロピー付与剤、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を加えることができ、また基材との密着性を向上する目的で、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂などのポリマーも添加することができる。

#### 【0038】

本発明における樹脂組成物の製造方法およびこれをフィルムまたはシート表面にコーティングする方法としては、例えば次の方法が挙げられる。

#### 【0039】

予めアルコール溶媒中に微分散された導電性酸化亜鉛の分散液に、紫外線硬化可能な（メタ）アクリレートモノマーを単独または二種類以上添加し、更に光重合開始剤を溶解させて目的のコーティング液組成物を得る。但し、これらの各成分の混合方法はこの順序に特に限定されない。

#### 【0040】

この溶媒中に分散させた樹脂組成物を透明フィルムまたはシート表面に一層コーティングし、乾燥することにより溶媒を揮発させた後、紫外線を照射し瞬時に硬化させることによって、本発明の樹脂組成物を備えた透明で擦傷性に優れた帯電防止性フィルムまたはシートを得ることができる。

#### 【0041】

溶媒中に分散させた樹脂組成物をフィルムまたはシート表面にコーティングする方法としては例えば浸漬法、グラビアコート法、ロールコート法、バーコート法、噴霧法などの常法によって行われる。

#### 【0042】

フィルムまたはシート上に形成される皮膜の厚さは、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さが望ましい。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合は、帯電防止性、ハードコート性が不足し、 $50 \mu\text{m}$ より厚い場合は、透明性の不足、さらには基材がカールしてしまうためである。

#### 【0043】

基材となるプラスチックフィルムまたはシートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン等のプラスチックフィルムが挙げられる。これらの基材は透明度の高いものが好ましいが、所望に応じて着色したフィルムまたはシートを用いることができる。

#### 【0044】

本発明は、ハードコート性、帯電防止性、透明性に優れた紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物であるため、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン等のプラスチックフィルムまたはシート表面を被覆するのに顕著な効果を示す。

#### 【0045】

##### 【実施例】

次に本発明を更に具体的に実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の例文中での添加割合は断りのない限り、部は質量部で示す。

#### 【0046】

##### 実施例 1

(導電性酸化亜鉛分散液製造方法)

分散溶媒として、イソプロピルアルコール（以下IPA）を用い、IPAを2

40部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメトキシシランを3.2部、導電性酸化亜鉛（例えば堺化学工業製、「SC-18」）を160部、直径1mm $\phi$ のジルコニアビーズを2500部の順で配合し、ペイントシェーカーにより3時間分散処理を行った。得られた分散液からジルコニアビーズを除去し、濃度調整のためにIPAを更に添加することで導電性酸化亜鉛濃度が20質量%の導電性酸化亜鉛IPA分散液を得た。

#### 【0047】

（溶媒中に分散させた樹脂組成物製造方法）

得られた導電性酸化亜鉛IPA分散液375部を用意し、樹脂成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレートを22部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを3部添加し、光重合開始剤が溶解するまで攪拌することで所望のコーティング液組成物を得た。固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75重量%であった。

#### 【0048】

（フィルム製造方法）

得られた溶媒中に分散させた樹脂組成物を乾燥後の膜厚が5 $\mu$ mとなる様にバーコーターにてポリエステルフィルム（例えば東洋紡績社製「A4300」）に塗布し、60～70℃の熱風乾燥機で2分間乾燥の後、フュージョン社製無電極放電ランプを用い、積算照射光量500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を窒素雰囲気中で照射することにより皮膜を形成した。

#### 【0049】

（実施例2）

実施例1の導電性酸化亜鉛分散液製造方法において、前記 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの添加量を6.4部とした以外は、実施例1と同様の手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75質量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

#### 【0050】

（実施例3）



実施例 1 の導電性酸化亜鉛分散液製造方法において、前記  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランをポリエーテル変性アルコキシシランとした以外は、実施例 1 と同様の手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は 75 質量%であった。しかる後に実施例 1 と同様の手法により皮膜を形成した。

#### 【0051】

##### (実施例 4)

実施例 1 の溶媒中に分散させた樹脂組成物製造方法において、配合量を導電性酸化亜鉛 IPA 分散液 350 部、樹脂成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート を 26 部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを 4 部添加とした以外は、実施例 1 と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は 70 重量%であった。しかる後に実施例 1 と同様の手法により皮膜を形成した。

#### 【0052】

##### (実施例 5)

実施例 1 の溶媒中に分散させた樹脂組成物製造方法において、樹脂成分として、多官能ウレタンアクリレート（例えば日本合成化学工業社製「紫光 UV-7600B」）を 22 部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを 3 部添加とした以外は、実施例 1 と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は 75 質量%であった。しかる後に実施例 1 と同様の手法により皮膜を形成した。

#### 【0053】

##### (比較例 1)

実施例 4 において、一次粒子の平均粒子径が  $3.4 \mu\text{m}$ 、体積固有抵抗値が  $62 \Omega \cdot \text{cm}$  の導電性酸化亜鉛を用いた以外は、実施例 1 と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は 70 質量%であった。しかる後に実施例 1 と同様の手法により皮膜を形成した。

#### 【0054】

##### (比較例 2)

実施例 1 と同様の手法にて分散液を製造し、しかる後に、得られた分散液をバーコーターにてポリエステルフィルムに塗布し、60～70℃の熱風乾燥機で2分間乾燥することで皮膜を形成した。

#### 【0055】

##### (比較例 3)

実施例 1 の分散液製造方法において、IPA を 240 部、導電性酸化亜鉛を 160 部、直径 1 mm  $\phi$  のジルコニアビーズを 2500 部の順で配合し、ペイントシェーカー 3 時間による分散処理を行った以外は、実施例 1 と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は 75 質量%であった。しかる後に実施例 1 と同様の手法により皮膜を形成した。

#### 【0056】

##### (比較例 4)

実施例 1 の分散液製造方法において、IPA を 240 部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメトキシシランを 24 部、導電性酸化亜鉛を 160 部、直径 1 mm  $\phi$  のジルコニアビーズを 2500 部の順で配合し、ペイントシェーカー 3 時間による分散処理を行った以外は、実施例 1 と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は 75 質量%であった。しかる後に実施例 1 と同様の手法により皮膜を形成した。

#### 【0057】

##### (比較例 5)

実施例 1 の溶媒中に分散させた樹脂組成物製造方法において、配合量を導電性酸化亜鉛 IPA 分散液 150 部、樹脂成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート を 66 部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを 4 部添加とした以外は、実施例 1 と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は 30 重量%であった。しかる後に実施例 1 と同様の手法により皮膜を形成した。

#### 【0058】

##### (比較例 6)

実施例 1 の溶媒中に分散させた樹脂組成物製造方法において、配合量を導電性酸化亜鉛 IPA 分散液 350 部、樹脂成分として、ポリエステル樹脂を 25 部添加とした以外は、実施例 1 と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は 75 重量%であった。しかる後に得られた溶媒中に分散させた樹脂組成物を乾燥膜厚が  $5\mu\text{m}$  となる様にバーコーターにてポリエステルフィルムに塗布し、 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$  の熱風乾燥機で 2 分間乾燥することで皮膜を形成した。

**【0059】**

得られた各フィルムの表面抵抗率、全光線透過率、ヘーズ、鉛筆硬度の値を第 1 表～第 3 表に一括して示す。尚、性能試験方法は下記の通りである。

**【0060】**

(表面抵抗率)

抵抗測定器 (アドバンテスト社製) を使用し、JIS K6911 に準拠して、印可電圧 1000 V で測定した。

**【0061】**

(全光線透過率およびヘーズ)

ヘーズメーター (スガ試験機社製) を使用し、JIS K7361 および JIS K7136 に準拠して測定した。

**【0062】**

(鉛筆硬度)

スクラッチ試験機 (KASAI 社製) を使用し、JIS K5400 に準拠して、荷重 1 Kg で測定した。

**【0063】**

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
導電性酸化亜鉛	一次粒子平均径 ( $\mu\text{m}$ )	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	固有抵抗値 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	500	500	500	500	500
溶媒中に分散させた樹脂組成物	分散液	分散溶媒	IPA	IPA	IPA	IPA
		分散安定化剤	$\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシラン	$\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシラン	ホリエーテル変性アルコキシラン	$\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシラン
		導電性酸化亜鉛に対する安定化剤添加量 (重量%)	2	4	2	2
	樹脂組成物	樹脂成分	PETA	PETA	PETA	多官能ウレタンアクリレート
		光開始剤含有量 (重量%)	3	3	3	4
		導電性酸化亜鉛含有量 (重量%)	75	75	75	70
		表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )	$3\times 10^7$	$5\times 10^9$	$3\times 10^8$	$8\times 10^9$
フィルム性能	全光線透過率 (%)	87.5	89.3	88.0	90.1	87.0
	ヘーズ (%)	2.4	2.0	2.3	1.8	2.5
	鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	3H

(表中の記号の説明)

IPA : イソプロピルアルコール

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

【0064】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
導電性酸化亜鉛	一次粒子平均径 ( $\mu\text{m}$ )	3.4	0.02	0.02	0.02
	固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	62	500	500	500
溶媒中に分散させた樹脂組成物	分散液	分散溶媒	IPA	IPA	IPA
		分散安定化剤	$\gamma$ -タクロキシ プロピルトリメ キシラン	—	$\gamma$ -タクロキシ プロピルトリメ キシラン
		導電性酸化 亜鉛に対す る安定化剤 添加量(重 量%)	2	—	15
	樹脂組成物	樹脂成分	PETA	—	PETA
		光開始剤含 有量 (重量%)	4	—	3
		導電性酸化 亜鉛 含有量 (重量%)	70	100	75
	フィルム性能	表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )	$8 \times 10^6$	$1 \times 10^9$	$3 \times 10^7$
		全光線透過 率(%)	80.5	72.0	76.0
		ヘーズ (%)	50.8	95.2	73.5
		鉛筆硬度	3H	HB以下	3H

(表中の記号の説明)

IPA : イソプロピルアルコール

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

【0065】

【表3】

		比較例5	比較例6
導電性酸化亜鉛	一次粒子平均径 ( $\mu\text{m}$ )	0.02	0.02
	固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	500	500
溶媒中に分散させた樹脂組成物	分散液	分散溶媒	IPA
		分散安定化剤	$\gamma$ -タクロキシプロピルトリメトキシシラン
		導電性酸化亜鉛に対する安定化剤添加量 (重量%)	2
	樹脂組成物	樹脂成分	PETA
		光開始剤添加量 (重量%)	4
		導電性酸化亜鉛添加量 (重量%)	30
フィルム性能	表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )		$1 \times 10^{14}$
	全光線透過率 (%)		90.3
	ヘーズ (%)		0.9
	鉛筆硬度		3H

(表中の記号の説明)

IPA : イソプロピルアルコール

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、プラスチックフィルムまたはシート表面上を被覆するのに適した透明で帯電防止性に優れた紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛と、分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、光重合開始剤とを含有し、前記導電性酸化亜鉛成分の含有割合が全成分の合計に対して50から95質量%である紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物であり、分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート中に一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛をシランカップリング剤の存在下で分散せしめることを特徴とする樹脂組成物の製造方法である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-329385
受付番号	50201713620
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月13日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 2 9 3 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 9 6 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

電気化学工業株式会社